

Разработка и верификация метода разложения β -спектра смеси радионуклидов на основе кусочно-комбинированных функций с полиномиальной или кусочно-линейной аппроксимацией их параметров

Цели. Создание и верификация собственного метода обработки β -спектра ультранизкофонового радиометра-спектрометра Quantulus-1220 при минимальной пробоподготовке или ее полном отсутствии, при наличии в жидкой пробе H-3, K-40 и Sr-90+Y-90 в различном соотношении по активности с учетом гашения. Разработка компьютерной программы Aspect-SUBI, реализующей метод.

Материалы и методы. Метод основан на де-конволюции измеряемого β -спектра в виде суперпозиции модельных спектров нескольких радионуклидов. Используются β -спектры, полученные от образцовых радиоактивных растворов H-3, K-40 и Sr-90+Y-90 в смеси с жидким сцинтиллятором Optiphase Hisafe 3 в соотношении объемов 8 мл : 12 мл. В качестве гасителя использовался метилоранж. Для построения библиотек радионуклидов использовалась сумма кусочно-комбинированных функций. Для определения активностей радионуклидов в пробе использовался метод наименьших квадратов. Для статистической обработки полученных материалов, их визуализации, а также верификации разработанного метода использовалось программное обеспечение: Microsoft Excel, Sigma Plot 2000 и R версии 4.0.2.

Результаты. Построены библиотеки модельных β -спектров в виде суммы кусочно-комбинированных функций с полиномиальной аппроксимацией (библиотека «P») или аппроксимацией кусочно-линейными функциями их параметров (библиотека «L») в зависимости от параметра гашения SQP(E). Верификация метода интерпретации на парных пробах подтвердила возможность одновременного измерения активности:

Ключевые слова: бета-спектрометрия, метод обработки спектров, объемная активность, тритий, калий-40, стронций-90, пробы воды, пробы мочи, программное обеспечение.

В.В.Востротин, В.Э.Введенский

(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Южно-Уральский институт биофизики» Федерального медико-биологического агентства (ФГБУН ЮУрИБФ ФМБА России), Челябинская область, г. Озерск)

1) H-3 (библиотека «P», с относительной ошибкой $\pm 9\%$) и K-40 (библиотека «L», с относительной ошибкой $\pm 20\%$);

2) H-3 (библиотека «P», с относительной ошибкой $\pm 11\%$) и Sr-90+Y-90 (библиотека «L», с относительной ошибкой $\pm 21\%$) при ограничениях, связанных с соотношением уровней активностей и сильным гашением. При одновременном измерении активности K-40 (библиотека «L») и Sr-90+Y-90 (библиотека «L») возможно только корректное измерение активности Sr-90+Y-90 на уровне ошибки $\pm 10\%$ при параметре гашения SQP(E) от 600 до 706.

Выводы. Разработанный метод может быть использован для одновременного измерения объемной активности H-3 и K-40 в пробах мочи населения г.Озерск и профессиональных работников Производственного Объединения «Маяк», объемной активности H-3 и Sr-90+Y-90 в пробах оз.Кызылташ, находящегося в зоне влияния данного предприятия. Разработанная компьютерная программа Aspect-SUBI может быть использована не только с Quantulus-1220, но и с любым другим жидкостно-сцинтилляционным спектрометром с логарифмическим типом усиления и автоматическим определением гашения.

Введение

Метод жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС) для определения активности бета-излучающих радионуклидов нашел широкое применение в мониторинге окружающей среды [1–3], контроле над радиоактивными отходами [4–6], дозиметрическом контроле персонала и населения [7–9] и других направлениях. С целью одновременного получения оценок активности нескольких радионуклидов в пробе, при минимальной пробоподготовке или полном ее отсутствии, возникает задача интерпретации измеренного бета-спектра с учетом гашения.

В табл.1 представлены характеристики существующих методов одновременного определения активности нескольких бета-излучающих радионуклидов в жидких пробах. Методы используют различные способы построения библиотек спектров радионуклидов и различные статистические методы обработки β -спектра, полученного от смеси радионуклидов. Для реализации некоторых методов разрабатывалось специализированное программное обеспечение. В последнее время набирает популярность метод построения нейронных сетей со скрытым слоем без построения библиотек.

В практике специалистов ЮУрИБФ существуют задачи интерпретации непрерывного β -спектра, полученного на установке *Quantulus-1220*: при измерении проб мочи профессиональных работников Производственного Объединения (ПО) «Маяк» и жителей г. Озерска, содержащих тритий (далее ^3H) и ^{40}K , без пробоподготовки; при измерении проб воды оз. Кызылташ (промышленный водоем В-2 ПО «Маяк»), содержащих ^3H и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, после исключения примесей и взвесей на бумажном фильтре «Синяя лента». В последнем случае предполагается, что ^{90}Sr и ^{90}Y находились в равновесии.

Целью исследования являлось создание и верификация собственного метода обработки β -спектра *Quantulus-1220* при минимальной пробоподготовке или ее полном отсутствии при наличии в пробе ^3H , ^{40}K и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ в различном соотношении по активности с учетом гашения.

Материалы и методы

Для деконволюции измеренного β -спектра смеси радионуклидов на основе суперпозиции построенных модельных спектров использовался метод наименьших квадратов (МНК). Для реализации предлагаемого метода при использовании установки *Quantulus-1220* были построены библиотеки модельных спектров в виде суммы кусочно-комбинированных функций с полиномиальной аппроксимацией «Р» или аппроксимацией кусочно-линейными функциями их параметров «L» в зависимости от параметра гашения $SQP(E)$. Библиотеки «L», в общем, более точны, чем библиотеки «Р», но допускают только интерполяцию относительно крайних значений $SQP(E)$, использованных при построении библиотеки. Библиотеки «Р» допускают как интерполяцию, так и экстраполяцию относительно крайних значений $SQP(E)$, использованных при построении библиотеки. Спектр *Quantulus-1220* представлял собой набор скоростей счета в каналах 1...1024 в зависимости от энергии в логарифмической шкале.

Табл.1. Методы одновременного определения активности нескольких бета-излучающих радионуклидов в жидких пробах.

N	Название программного обеспечения	Построение модельных спектров бета-излучающих радионуклидов	Метод определения активностей в смеси*	Радионуклиды	Автор, год. Ссылка
1	-	Метод трех окон спектра («triple windows»)	МНК	^3H , ^{14}C , ^{32}P	Oller 1972 [10]
2	-	Channel setting (управление шестью «окнами» спектра)	МВНК	^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{45}Ca	Takiue 1990 [11]
				^3H , ^{63}Ni , ^{14}C , ^{45}Ca , ^{36}Cl , ^{32}P	Takiue 1991 [11]
3	-	Channel setting (управление 14-ю «окнами» спектра)	МНК	ММП	Takiue 1991 [13]
				^3H , ^{14}C , ^{125}I , ^{51}Cr	Takiue 1991 [13]
				^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{125}I , ^{51}Cr , ^{45}Ca , ^{22}Na	Takiue 1995 [14]
3	-	Метод двух окон спектра («double windows»)	Вычитание	^3H , ^{14}C	Carles 1991 [15]
				^{14}C , ^{35}S	Carles 1993 [16]
4	MLOG	Разложение в ряд Фурье	МНК	^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{204}Tl , ^{45}Ca , ^{33}S	Carles 1993 [17]
				^{204}Tl / ^{36}Cl , ^{147}P / ^{45}Ca	Carles 1994 [18]
4	SpectraDec	Метод К окон спектра («K windows»)	МНК с регуляризацией	^3H , ^{14}C , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{125}I , ^{131}I , ^{32}P , ^{210}Bi , ^{210}Po , ^{210}Pb	Carles 1996 [19]
5	-	Метод двух или трех окон спектра («double or triple windows»)	МНК	^3H , ^{14}C , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{125}I , ^{32}P , ^{55}Fe , ^{60}Co	Kashirin 2000 [20] Malinovsky 2001 [21]
6	-	Ассиметричная сигмоидальная функция или усовершенствованная Гауссова функция	МНК	^{85}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y	Altzit-zoglou 2008 [22]
7	ABCD Tool	Разложение в ряд Фурье и кубический сплайн для определения максимальной энергии	Суммирование	^{226}Ra , ^{233}U , ^{237}Np	Nebelung 2007 [23]
8	-	Разложение в ряд Фурье, полиномиальная функция, сумма синусов	Суммирование	^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{99}Tc	Nebelung 2009 [24]
9	-	Нейронная сеть со скрытым слоем	Суммирование	^{90}Sr , ^{90}Y , ^{241}Am	Remetti 2011 [25] Remetti 2012 [26]
10	-	Нейронная сеть со скрытым слоем	Суммирование	^{32}P , ^{90}Y , ^{106}Rh	Lee 2017 [27]
10	-	Нейронная сеть со скрытым слоем	Суммирование	^3H , ^{14}C	Joung 2021 [28]
10	-	Нейронная сеть со скрытым слоем	Суммирование	^{40}K , ^{90}Sr , ^{137}Cs	Репин 2020 [29]

Примечание:

- * МНК – метод наименьших квадратов
- МВНК – метод взвешенных наименьших квадратов
- ММП – метод максимального правдоподобия

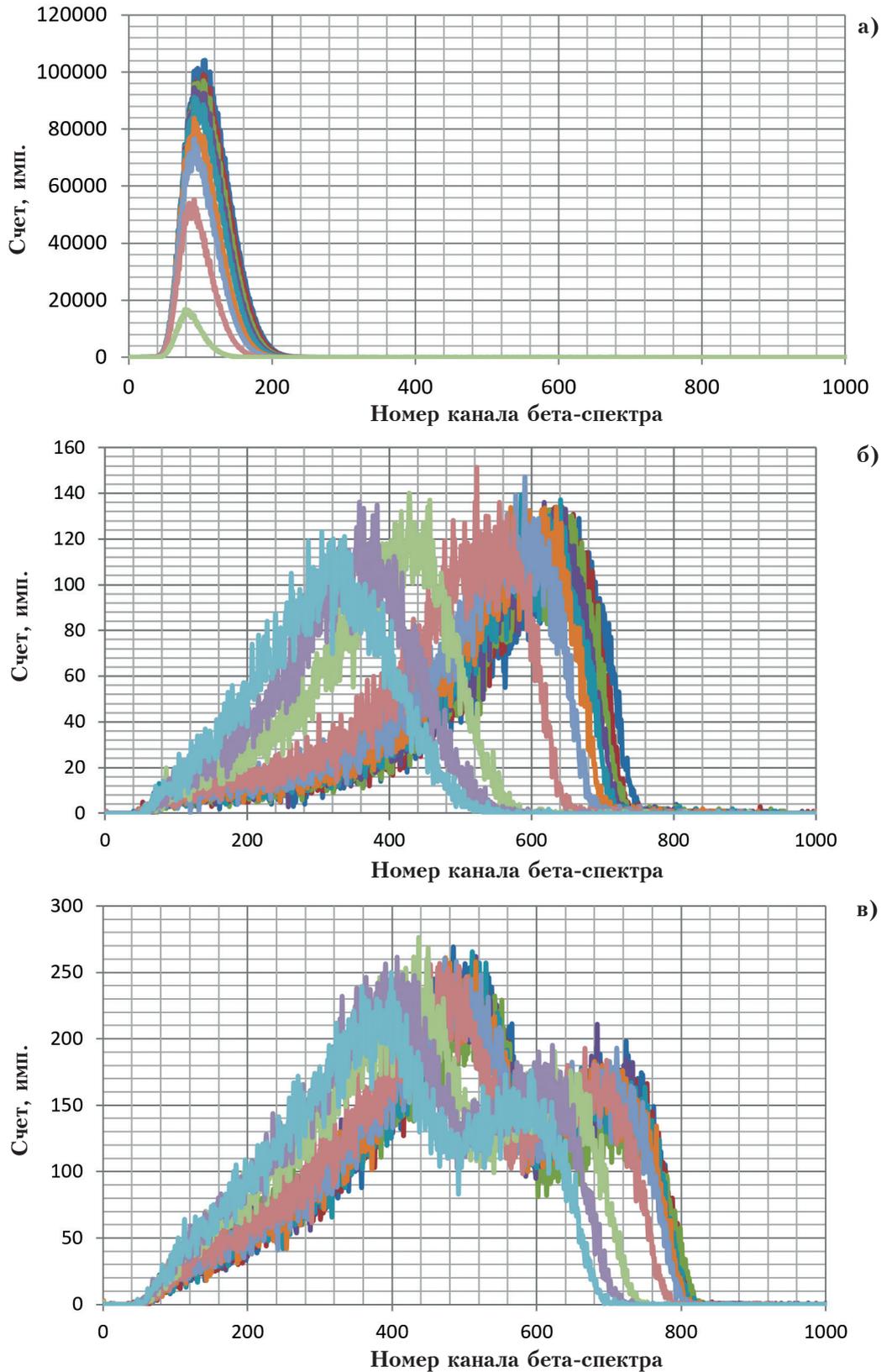


Рис.1. Измеренные β -спектры ОРР для разных уровней гашения, полученные на установке Quantulus 1220 с использованием ЖС Optiphase Hisafe III: а) ^3H , $SQP(E) = 519\dots717$; б) ^{40}K , $SQP(E) = 468\dots710$; в) $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, $SQP(E) = 584\dots705$.

Построение библиотеки модельных спектров радионуклидов

Для построения библиотеки модельных спектров радионуклидов ^3H , ^{40}K и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ в зависимости от уровня гашения пробы были созданы наборы образцовых радиоактивных растворов (ОРР). При подготовке счетных образцов использовался жидкий сцинтиллятор (ЖС) *Optiphase Hisafe III* в соотношении 8 мл проба : 12 мл ЖС. В качестве цветового гасителя использовался метиловый оранжевый индикатор по ГОСТ 4919.1-77 (далее по тексту – метилоранж). Данные по использованным сериям ОРР представлены в табл.2.

Табл.2. Данные по использованным сериям ОРР для построения библиотеки модельных спектров радионуклидов (ЖС *Optiphase Hisafe III*).

Радионуклид	Диапазон активности в пробах, Бк	Количество проб	Диапазон объема метилоранжа, мкл	Диапазон параметра гашения SQP(E), канал	Диапазон эффективности регистрации, Бк ⁻¹ c ⁻¹
^3H	$(1,29...1,32) \cdot 10^3$	9	0; 1...100	519...717	0,27...0,02
^{40}K	1,27	11	0; 1...200	468...710	0,92...0,79
$^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$	7,32...8,10	11	0; 1...200	584...705	1,02...0,97

Измеренные β -спектры ОРР ^3H , ^{40}K и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ на установке *Quantulus-1220* при различных уровнях гашения представлены на рис.1.

Библиотека модельных спектров каждого радионуклида состояла из: 1) набора функций изменения формы модельного спектра в зависимости от параметра *SQP(E)* и 2) функции эффективности регистрации в зависимости от параметра *SQP(E)*. Параметр гашения *g* приравнивался значению *SQP(E)*, равному 99% квантилю β -спектра при использовании внешнего источника ^{152}Eu с активностью 37 кБк, помещаемого рядом с пробой перед основным измерением.

Модельный спектр

Модельный спектр радионуклида – это аппроксимация спектра ОРР данного радионуклида какой-либо функцией для данного жидкостного сцинтилляционного спектрометра и данного коктейля. Для модельного спектра $M(x)$ радионуклида за вычетом фона была выбрана суперпозиция L функций (от одной до трех), соответствующих плотности распределения кусочно-комбинированного нормального распределения с параметрами ξ , σ_1 , σ_2 [30] с масштабирующим коэффициентом S . Параметр L можно рассматривать как множество всех энергетических линий радионуклида, но лучше рассматривать как абстрактный параметр. Далее для простоты будет использоваться термин кусочно-комбинированная функция f с параметрами S , ξ , σ_1 , σ_2 . S – это площадь криволинейной трапеции f на отрезке $]-\infty; +\infty[$; ξ – абсцисса максимума функции f ; σ_1 – параметр кривизны слева от пика функции f ; σ_2 – параметр кривизны справа от пика функции f .

$$M(x) = \sum_{l=1}^L f^l(x), \tag{1}$$

$$f^l(x) = \begin{cases} \frac{S^l \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}(\sigma_1^l + \sigma_2^l)} e^{-\frac{(x-\xi^l)^2}{2(\sigma_1^l)^2}}, & x \leq \xi^l \\ \frac{S^l \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}(\sigma_1^l + \sigma_2^l)} e^{-\frac{(x-\xi^l)^2}{2(\sigma_2^l)^2}}, & x > \xi^l \end{cases} \tag{2}$$

Примеры измеренных спектров $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ и модельных спектров при $L = 3$ приведены на рис.2 в разделе «Результаты и обсуждение».

Библиотека модельных спектров

Построение модельного спектра проводилось с помощью минимизации функционала:

$$\sum_{i=1}^I (P_i - M_i)^2 \xrightarrow{(S, \xi, \sigma_1, \sigma_2)_{l \in L}} \min, \quad (3)$$

где: I – множество всех каналов жидкостного сцинтилляционного спектрометра; i – номер канала жидкостного сцинтилляционного спектрометра; P_i – измеренное значение счета спектра в i -м канале за вычетом фона, [имп]; M_i – модельное значение счета спектра в i -м канале, [имп].

Необходимо отметить, что область определения спектра дискретна, поэтому используется переход от непрерывной к дискретной области определения для модельного спектра:

$$M(x)|_{x=i} \equiv M_i. \quad (4)$$

Сложность заключается в том, что в модельном спектре (1) не учитывается параметр гашения g . Спектр радионуклида смещается и меняет форму (рис.1) при его изменении. Приборы, для которых предполагается использовать данный метод, должны иметь возможность автоматического определения параметра гашения, т. е. одновременно с измерением спектра пробы должно измеряться и ее гашение. Поэтому библиотека для j -го радионуклида ($j \in J$) состоит из функций: 1) функция изменения модельного спектра в зависимости от гашения $M_{j,i}(g)$ (1); 2) функция изменения эффективности регистрации в зависимости от гашения $E(g)$.

Создание библиотеки для j -го радионуклида

Создание модельного спектра

Для создания модельного спектра j -го радионуклида (далее индекс j будет опускаться, кроме тех мест, где этот индекс необходим) в библиотеку для данного жидкостного сцинтилляционного спектрометра и данного коктейля необходимо получить спектры ОРР интересующего радионуклида для разных уровней гашения g_k , $k \in K$ (рис.1). Для полученного спектра $R^k \equiv R_i^k$, $i \in I$, из которого был вычтен фон, для соответствующего k -го уровня гашения строим модельный спектр j -го радионуклида M^k в виде суперпозиции кусочно-комбинированных функций $f^{k,l}(i)$ с параметрами $(S, \xi, \sigma_1, \sigma_2)_l^k$, $l \in L$ для каждой l -й энергетической линии j -го радионуклида:

$$M_i^k = \sum_{l=1}^L f^{k,l}(i), \quad (5)$$

$$f^{k,l}(i) = \begin{cases} \frac{S^{k,l} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}(\sigma_1^{k,l} + \sigma_2^{k,l})} e^{\frac{-(i-\xi^{k,l})^2}{2(\sigma_1^{k,l})^2}}, & i \leq \xi^{k,l} \\ \frac{S^{k,l} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}(\sigma_1^{k,l} + \sigma_2^{k,l})} e^{\frac{-(i-\xi^{k,l})^2}{2(\sigma_2^{k,l})^2}}, & i > \xi^{k,l} \end{cases}, \quad (6)$$

где: J – множество всех радионуклидов; I – множество всех каналов жидкостного спектрометра; L – множество всех пиков j -го радионуклида; j – номер радионуклида; i – номер канала

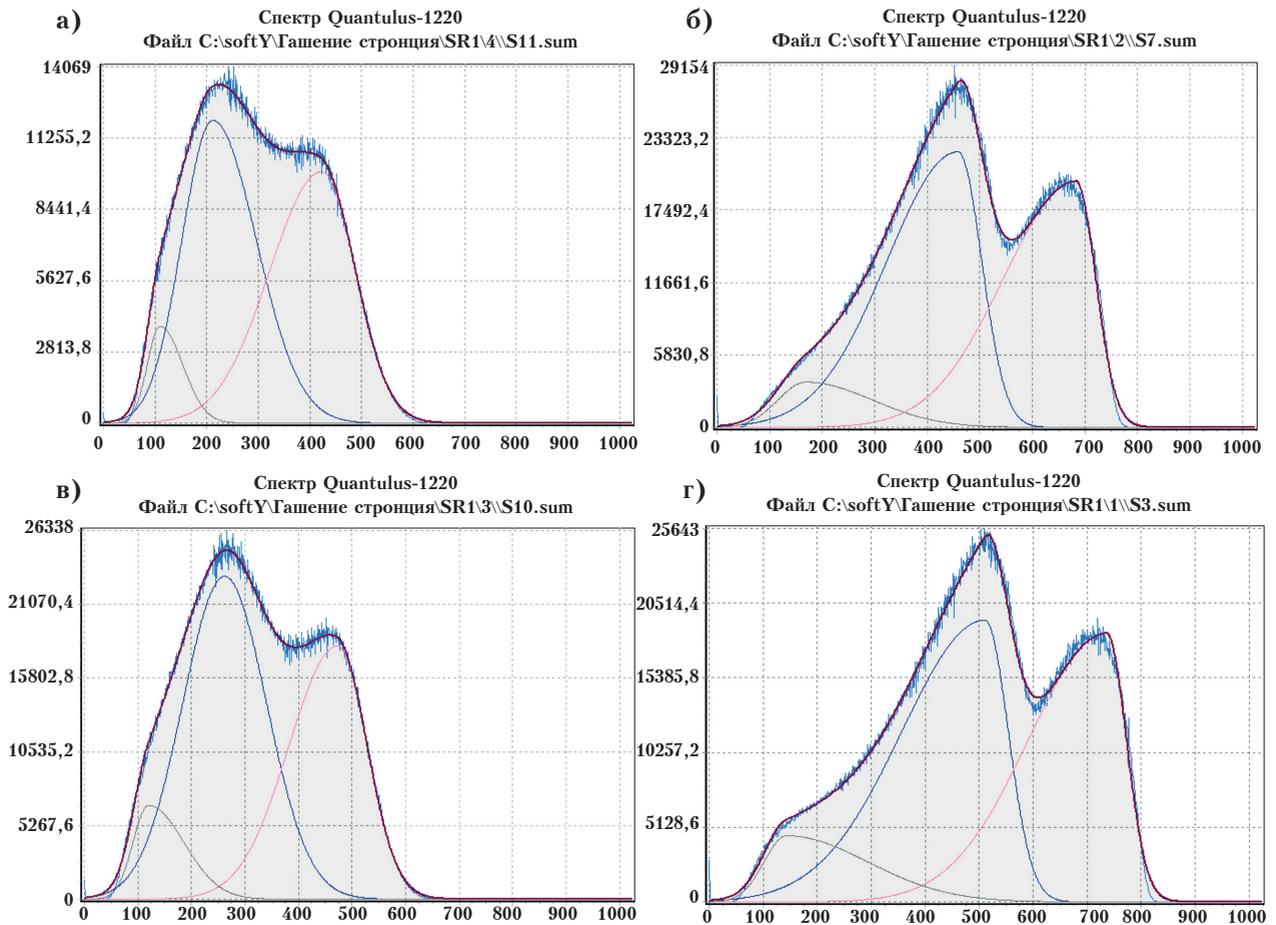


Рис.2. Пример модельного спектра $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, состоящего из трех ассиметричных пиков, для разных уровней гашения (толстая синяя гладкая линия): а) $g = 510,10$; б) $g = 687,08$; в) $g = 543,39$; г) $g = 734,75$.

жидкостного сцинтиляционного спектрометра; l – номер пика j -го радионуклида; k – номер уровня гашения; $S^{k,l}$ – площадь пика, [имп]; $\xi^{k,l}$ – абсцисса центра пика; $\sigma_1^{k,l}, \sigma_2^{k,l}$ – параметры, определяющие форму пика; M^k – модельный спектр для спектра ОРР R^k для гашения $g_k, k \in K$.

Параметры $(S, \xi, \sigma_1, \sigma_2)_l^k, l \in L$ кусочно-комбинированных функций f_l^k , соответствующие k -му уровню гашения, вычисляются путем минимизации функционала:

$$\sum_{i=1}^I (P_i^k - M_i^k)^2 \xrightarrow{(S, \xi, \sigma_1, \sigma_2)_l^k, l \in L} \min, \quad (7)$$

где: P_i^k – измеренное значение счета спектра в i -м канале за вычетом фона, соответствующее k -му уровню гашения, [имп].

Пример модельного спектра $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ для разных уровней гашения приведен на рис.2.

Функции изменения параметров модельного спектра в зависимости от уровня гашения в виде системы полиномов пятой степени (библиотека «Р»)

Для создания библиотеки «Р» необходимо аппроксимацию параметров функции изменения модельного спектра $M(g)$ от уровня гашения g в виде системы полиномов пятой степени поместить в библиотеку:

$$\begin{aligned}
 S^l(g) &= \sum_{n=0}^5 a_n^{S,l} g^n \\
 \xi^l(g) &= \sum_{n=0}^5 a_n^{\xi,l} g^n \\
 \sigma_1^l(g) &= \sum_{n=0}^5 a_n^{\sigma_1,l} g^n \\
 \sigma_2^l(g) &= \sum_{n=0}^5 a_n^{\sigma_2,l} g^n
 \end{aligned} \tag{8}$$

где: g^n – в данном случае n – это степень. Коэффициенты системы полиномов пятой степени $\{a_n^{S,l}, a_n^{\xi,l}, a_n^{\sigma_1,l}, a_n^{\sigma_2,l}\}$ вычислили путем минимизации функционалов:

$$\begin{aligned}
 &\sum_{k=1}^K (S^l(g_k) - S^{k,l})^2 \xrightarrow{a_n^{S,l}, 0 \leq n \leq 5, l \in L} \min \\
 &\sum_{k=1}^K (\xi^l(g_k) - \xi^{k,l})^2 \xrightarrow{a_n^{\xi,l}, 0 \leq n \leq 5, l \in L} \min \\
 &\sum_{k=1}^K (\sigma_1^l(g_k) - \sigma_1^{k,l})^2 \xrightarrow{a_n^{\sigma_1,l}, 0 \leq n \leq 5, l \in L} \min \\
 &\sum_{k=1}^K (\sigma_2^l(g_k) - \sigma_2^{k,l})^2 \xrightarrow{a_n^{\sigma_2,l}, 0 \leq n \leq 5, l \in L} \min
 \end{aligned} \tag{9}$$

Найденные коэффициенты $\{a_n^{S,l}, a_n^{\xi,l}, a_n^{\sigma_1,l}, a_n^{\sigma_2,l}\}$ сохраняли в БД.

Модельный спектр для j -го радионуклида для известного гашения $g = const$ из библиотеки, хранящейся в БД, имеет вид:

$$M_{i,j}(g) = M_j(i, g) = \sum_{l=1}^L f_j^l(i, g), \tag{10}$$

$$f_j^l(i, g) = \begin{cases} \frac{S_j^l(g) \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}(\sigma_{1,j}^l(g) + \sigma_{2,j}^l(g))} e^{\frac{-(i - \xi_j^l(g))^2}{2(\sigma_{1,j}^l(g))^2}}, & i \leq \xi_j^l(g) \\ \frac{S^{k,l} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi}(\sigma_{1,j}^l(g) + \sigma_{2,j}^l(g))} e^{\frac{-(i - \xi_j^l(g))^2}{2(\sigma_{2,j}^l(g))^2}}, & i > \xi_j^l(g) \end{cases}, \tag{11}$$

где $S_j^l(g), \xi_j^l(g), \sigma_{1,j}^l(g), \sigma_{2,j}^l(g)$ для l -го пика j -го радионуклида определены в (8).

Пример параметров полиномов модельного спектра $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ для разных уровней гашения приведен на рис.3.

Функции изменения параметров модельного спектра в зависимости от гашения в виде непрерывных кусочно-линейных функций (библиотека «L»)

Для создания библиотеки «L» необходимо параметры $(S, \xi, \sigma_1, \sigma_2)_l^k, l \in L, k \in K$, полученные в (7), поместить в БД. Модельный спектр для j -го радионуклида для известного гашения $g = const$ из библиотеки, хранящейся в БД, будет таким же, как в (10), (11), но $S_j^l(g), \xi_j^l(g), \sigma_{1,j}^l(g), \sigma_{2,j}^l(g)$ для l -го пика j -го радионуклида будут определяться следующим образом:

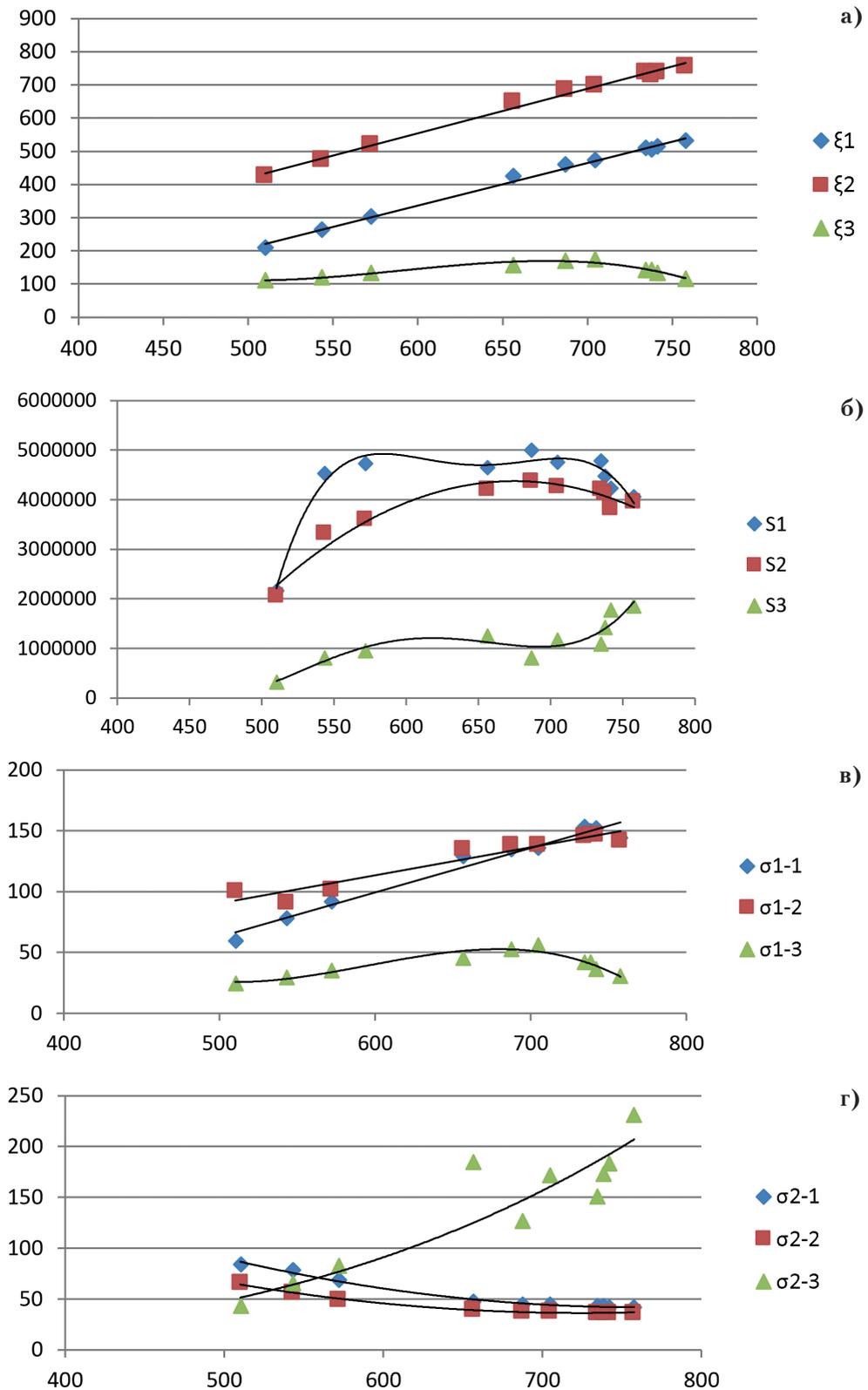


Рис.3. Фитирование параметров модельного спектра $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ в зависимости от параметра гашения g отдельно для трех пиков с помощью полиномов пятой степени (ось абсцисс – параметр гашения g): а) – $\xi^l(g)$; б) – $S^l(g)$; в) – $\sigma_1^l(g)$; г) – $\sigma_2^l(g)$.

$$\begin{aligned}
S_j^l(g) &= (S)_l^k \frac{g_{k+1} - g}{g_{k+1} - g_k} + (S)_l^{k+1} \frac{g - g_k}{g_{k+1} - g_k}, g_k \leq g \leq g_{k+1}, 1 \leq k < K \\
\xi_j^l(g) &= (\xi)_l^k \frac{g_{k+1} - g}{g_{k+1} - g_k} + (\xi)_l^{k+1} \frac{g - g_k}{g_{k+1} - g_k}, g_k \leq g \leq g_{k+1}, 1 \leq k < K \\
\sigma_{1j}^l(g) &= (\sigma_1)_l^k \frac{g_{k+1} - g}{g_{k+1} - g_k} + (\sigma_1)_l^{k+1} \frac{g - g_k}{g_{k+1} - g_k}, g_k \leq g \leq g_{k+1}, 1 \leq k < K \\
\sigma_2(g) &= (\sigma_2)_l^k \frac{g_{k+1} - g}{g_{k+1} - g_k} + (\sigma_2)_l^{k+1} \frac{g - g_k}{g_{k+1} - g_k}, g_k \leq g \leq g_{k+1}, 1 \leq k < K
\end{aligned} \tag{12}$$

Следует заметить, для кусочно-линейной аппроксимации: 1) должно выполняться неравенство $g_l \leq g \leq g_k$; 2) следствием (10)–(12) является:

$$M_i(g) \Big|_{g=g_k} \equiv M_i^k. \tag{13}$$

Функция изменения эффективности регистрации в зависимости от гашения

Эффективность регистрации активности выбранного радионуклида в зависимости от параметра гашения (т. н. кривая гашения) была вычислена следующим образом. Эффективность регистрации k -го уровня гашения рассчитывалась как:

$$E^k = \frac{1}{A_{OPP}^k} \frac{1}{t_k} P^k, \tag{14}$$

где: P^k – измеренное значение счета спектра за вычетом фона, соответствует k -му уровню гашения, [имп].

Построим аппроксимацию функции изменения эффективности регистрации от уровня гашения в виде специальной экспоненциальной функции:

$$E(g) = a \cdot e^{\left[b(g-512) + c(g-512)^2 \right]}, \tag{15}$$

Параметры экспоненциальной функции (a, b, c) вычислим путем минимизации функционала:

$$\sum_{k=1}^K \left(E(g) \Big|_{g=g_k} - E^k \right)^2 \xrightarrow{(a,b,c)} \min. \tag{16}$$

Параметры экспоненциальной функции (a, b, c) сохраняются в БД.

Измерение пробы

При измерении пробы: 1) получаем спектр, из которого вычтен спектр фона, $P \equiv P_i$, $i \in I$, где i – номер канала анализатора; 2) автоматически измеряется гашение $g = const$.

Имея модельные спектры j -го радионуклида $M_{i,j}(g)$, $i \in I$, $j \in J$, и минимизируя функционал (17), получаем коэффициенты θ_j , $j \in J$ вклада j -го радионуклида в спектр P .

$$\sum_{i=1}^I \left(P_i - \sum_{j=1}^J \theta_j M_{i,j}(g) \right)^2 \xrightarrow{\theta_j, j \in J, g = const} \min. \tag{17}$$

Продифференцируем (17) $\partial F / \partial \theta_j$. После дифференцирования получим систему линейных алгебраических уравнений:

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^I M_{1,i}^2 & \sum_{i=1}^I M_{1,i}M_{2,i} & \sum_{i=1}^I M_{1,i}M_{3,i} & \sum_{i=1}^I M_{1,i}M_{J,i} \\ \sum_{i=1}^I M_{2,i}M_{1,i} & \sum_{i=1}^I M_{2,i}^2 & \sum_{i=1}^I M_{2,i}M_{3,i} & \dots & \sum_{i=1}^I M_{2,i}M_{J,i} \\ \sum_{i=1}^I M_{3,i}M_{1,i} & \sum_{i=1}^I M_{3,i}M_{2,i} & \sum_{i=1}^I M_{3,i}^2 & & \sum_{i=1}^I M_{3,i}M_{J,i} \\ & & \vdots & & \\ \sum_{i=1}^I M_{J,i}M_{1,i} & \sum_{i=1}^I M_{J,i}M_{2,i} & \sum_{i=1}^I M_{J,i}M_{3,i} & \dots & \sum_{i=1}^I M_{J,i}^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \vdots \\ \theta_J \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^I P_i M_{1,i} \\ \sum_{i=1}^I P_i M_{2,i} \\ \sum_{i=1}^I P_i M_{3,i} \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^I P_i M_{J,i} \end{bmatrix}. \quad (18)$$

То же в матричном виде: $M \times \theta = B.$ (19)

Решение имеет вид: $\theta = M^{-1} \times B.$ (20)

Активность j -го радионуклида вычислялась по формуле:

$$A_j = \frac{I}{E_j(g)} \frac{\theta_j}{t} \sum_{i=1}^I M_{i,j}(g), \quad (21)$$

где: A_j – активность j -го радионуклида в пробе, Бк; t – время набора спектра пробы, с; θ_j – вклад j -го радионуклида в спектр P ; $E_j(g)$ – библиотечная эффективность регистрации j -го радионуклида в зависимости от гашения g ; $M_{i,j}(g)$ – модельный спектр j -го радионуклида в i -м канале в зависимости от гашения g , имп.

В случае получения отрицательной оценки A_j по формуле (21), она приравнивалась к нулю.

На описанный метод интерпретации β -спектра выдан патент Российской Федерации RU 2019139690 от 04.12.2019. Метод реализован в программном обеспечении *Aspect-SUBI*.

Для статистической обработки полученных материалов и их визуализации использовалось программное обеспечение: *Microsoft Excel*, *Sigma Plot 2000* и *R* версии 4.0.2.

Результаты и обсуждение

Параметры модельных спектров и кривые гашения были получены для каждого радионуклида (^3H , ^{40}K и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) в отдельности. Модельные спектры $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ при $L = 3$ для разных уровней параметра гашения g , полученные с помощью модели (1), представлены на рис.2. Аналогичные модельные спектры были получены для ^3H при $L = 1$ и ^{40}K при $L = 2$.

Фитирование параметров модельного спектра S , ξ , σ_1 , σ_2 для $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ в зависимости от параметра гашения раздельно для трех пиков с помощью полиномов пятой степени по формулам (4) и (5) представлено на рис.3.

На рис.4 представлен графический результат статистической обработки β -спектров смеси радионуклидов с помощью разработанной компьютерной программы *Aspect-SUBI* при заданных уровнях введенной активности и измеренном параметре гашения.

Разработанная компьютерная программа *Aspect-SUBI* может быть использована не только с *Quantulus-1220*, но и с любым другим ЖС-спектрометром с логарифмическим типом усиления и автоматическим определением гашения.

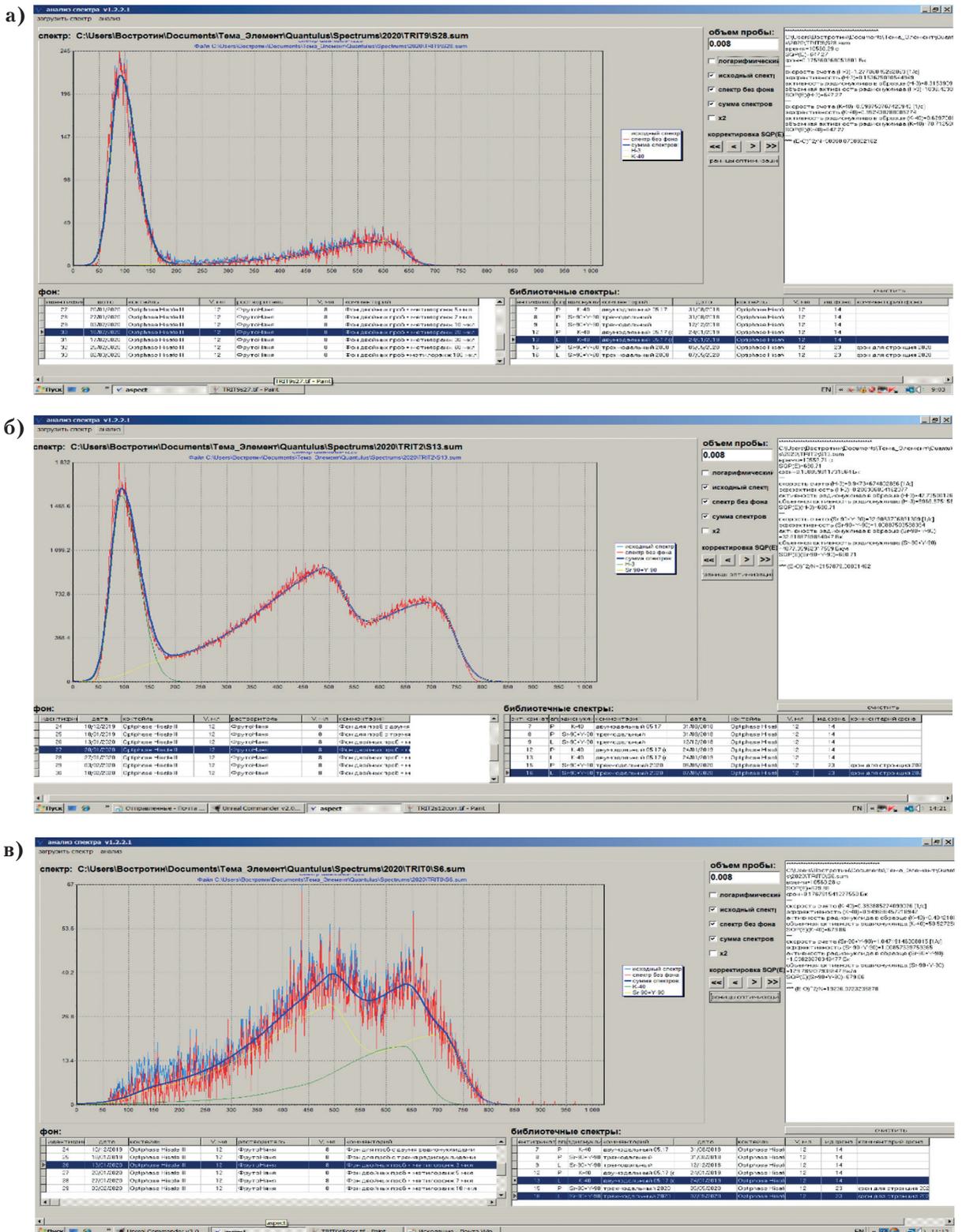


Рис. 4. Результат обработки β -спектров смеси радионуклидов с помощью разработанной компьютерной программы Aspect-SUBI: а) смесь ^3H ($A = 8,4$ Бк) и ^{40}K ($A = 0,63$ Бк) при $g = 647$; б) ^3H ($A = 52$ Бк) и $^{90}\text{Sr}^{90}\text{Y}$ ($A = 32$ Бк) при $g = 681$; в) ^{40}K ($A = 0,43$ Бк) и $^{90}\text{Sr}^{90}\text{Y}$ ($A = 1,0$ Бк) при $g = 680$.

Верификация метода

Верификация метода была проведена с помощью проб, в которых находились два радионуклида (в комбинациях: ^3H и ^{40}K , ^3H и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, ^{40}K и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) с различным соотношением известных введенных активностей и ЖС *Optiphase Hisafe III* в пропорции 8 мл (проба) : 12 мл (ЖС). При выборе соотношения активностей радионуклидов использовался метод Латинского Квадрата в логарифмической шкале. В полученные парные пробы был последовательно добавлен метилоранж в объеме 3, 2, 3, 10, 10, 30 мкл для получения суммарно введенного объема метилоранжа 3, 5, 7, 10, 20, 30 и 60 мкл, соответственно. В анализ были включены также пробы до введения метилоранжа, всего было получено по 80 проб для каждой пары радионуклидов.

В табл.3 представлены результаты верификации разработанного метода для смеси радионуклидов ^3H (библиотека «Р») и ^{40}K (библиотека «L») при соотношении активностей $A(^3\text{H}):A(^{40}\text{K})$ не более чем 100:1. При большем соотношении происходило занижение оценки активности ^{40}K в пробах более, чем на 20%. При соотношении активностей более чем 800:1 результат измерения активности ^{40}K был равен нулю. В табл.3 представлены статистические характеристики соотношения измеренных и введенных активностей в логарифмической шкале (GM, GSD), линейной шкале (AVG, SD) и разброс относительной ошибки результата измерения (Δmin , Δmax). Ошибки первого рода *p-value* показывали вероятность отличия среднего геометрического от единичного значения (смещение в логарифмической шкале) или отличия средней разницы от нуля (смещение в линейной шкале).

Табл.3. Результаты верификации разработанного метода для смеси радионуклидов ^3H (библиотека «Р», в диапазоне активностей 0,62 ...1530 Бк) и ^{40}K (библиотека «L», в диапазоне активностей 0,11...0,68 Бк) при использовании ЖС *Optiphase Hisafe III* при соотношении активностей $A(^3\text{H}):A(^{40}\text{K})$ не более чем 100:1.

№ серии проб	Объем метилоранжа, мкл	Диапазон SQP(E), каналы (количество проб)	^3H			^{40}K		
			GM, GSD, p-value	AVG, Бк SD, Бк p-value	Δmin , Δmax , %	GM, GSD p-value	AVG, Бк SD, Бк p-value	min, max, %
1	0	700...705 (6)	1,026 1,026 p=0,05	0,104 0,119 p=0,09	-1,2 +5,8	1,006 1,023 p=0,52	0,004 0,009 p=0,29	-3,0 +3,2
2	3	660...689 (6)	1,032 1,016 p=4,3e-3	0,126 0,121 p=0,05	+1,6 +5,8	0,974 1,044 p=0,20	-0,016 0,016 p=0,06	-7,7 +3,8
3	5	656...678 (6)	1,020 1,017 p=0,03	0,105 0,147 p=0,14	-1,1 +3,4	0,914 1,047 p=5e-3	-0,028 0,010 p=1e-3	-16 -6,0
4	7	616...668 (6)	1,011 1,036 p=0,47	0,052 0,095 p=0,24	-4,3 +5,5	0,936 1,018 p=3e-4	-0,023 0,011 p=4e-3	-8,4 -4,1
5	10	610...654 (6)	1,029 1,027 p=0,05	0,104 0,106 p=0,06	-1,1 +6,1	0,961 1,036 p=0,04	-0,017 0,013 p=0,03	-9,2 +0,8
6	20	599...647 (6)	1,007 1,024 p=0,50	0,054 0,143 p=0,40	-3,3 +2,8	0,933 1,062 p=0,04	-0,020 0,011 p=0,01	-17 -0,8
7	30	587...628 (6)	1,047 1,036 p=0,03	0,243 0,368 p=0,17	-0,6 +8,8	0,963 1,015 p=2e-3	-0,014 0,008 p=0,01	-6,1 -2,0
8	60	564...611 (6)	1,037 1,035 p=0,05	0,251 0,422 p=0,20	-1,1 +8,4	0,951 1,034 p=0,01	-0,017 0,014 p=0,03	-9,8 -1,6

Из табл.3 следует, что в большинстве случаев отсутствовало статистически значимое ($p > 0,05$) смещение в среднем между результатом измерения активности ^3H и введенной активностью как в логарифмической, так и в линейной шкале. Относительная ошибка результата измерения активности ^3H в пробах не превышала по модулю 9%. Отсутствовало статистически значимое смещение ($p > 0,05$) в среднем между результатом измерения активности ^{40}K и введенной активностью как в логарифмической, так и в линейной шкале при объеме метилоранжа до 3 мкл включительно. При большем объеме метилоранжа для ^{40}K наблюдалось систематическое занижение оценки на 3%...9%. Относительная ошибка результата измерения активности ^{40}K в выбранных пробах не превышала по модулю 20%.

В табл.4 представлены результаты верификации разработанного метода для смеси радионуклидов ^3H (библиотека «P») и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (библиотека «L») при соотношении активностей $A(^3\text{H}):A(^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y})$ не менее чем 1:10 и не более чем 150:1. При большем соотношении оценка активности $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ в пробах была занижена более чем на 30%. При соотношении большем, чем 800:1, также, как и в случае с ^{40}K , результат измерения активности $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ был равен нулю. При соотношении меньше, чем 1:10, результат измерения активности ^3H был занижен более чем на 30%.

Из табл.4 следует, что для выбранных проб, содержащих одновременно ^3H и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, во всех случаях не наблюдалось статистически значимого ($p > 0,05$) среднего смещения между результатами измерения и введенной активностью обоих радионуклидов как в логарифмической, так и в линейной шкале. Относительная ошибка, за исключением максимального уровня

Табл.4. Результаты верификации разработанного метода для смеси радионуклидов ^3H (библиотека «P», в диапазоне активностей 0,67...1520 Бк) и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (библиотека «L», в диапазоне активностей 0,10...32,6 Бк) при использовании ЖС Optiphase Hisafe III при соотношении активностей $A(^3\text{H}):A(^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y})$ не менее чем 1:10 и не более чем 150:1.

№ серии проб	Объем метилоранжа, мкл	Диапазон SQP(E), каналы (количество проб)	^3H			$^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$		
			GM, GSD, p-value	AVG, Бк SD, Бк p-value	$\Delta_{\text{min}}, \Delta_{\text{max}}, \%$	GM, GSD, p-value	AVG, Бк SD, Бк p-value	$\Delta_{\text{min}}, \Delta_{\text{max}}, \%$
1	0	703...710 (7)	0,975 1,039 p=0,14	-0,60 1,92 p=0,44	-9,4 +1,6	0,996 1,020 p=0,60	0,030 0,212 p=0,72	-2,9 +3,0
2	3	671...696 (7)	0,993 1,028 p=0,50	-0,59 1,20 p=0,24	-5,9 +1,7	0,972 1,041 p=0,12	-0,063 0,063 p=0,04	-11 +0,1
3	5	638...687 (7)	0,993 1,057 p=0,76	-0,89 1,52 p=0,17	-7,5 +11	0,961 1,074 p=0,19	-0,046 0,117 p=0,34	-18 +0,4
4	7	628...672 (7)	0,976 1,037 p=0,13	-1,34 2,13 p=0,15	-8,7 +2,3	0,969 1,071 p=0,28	-0,011 0,144 p=0,85	-17 +0,6
5	10	600...664 (7)	0,977 1,042 p=0,19	-0,99 1,73 p=0,18	-8,6 +3,9	0,957 1,082 p=0,19	-0,022 0,148 p=0,71	-18 +0,7
6	20	592...652 (7)	0,987 1,049 p=0,49	-0,77 1,64 p=0,26	-8,4 +3,9	0,961 1,076 p=0,20	-0,044 0,134 p=0,42	-18 +0,4
7	30	575...636 (7)	1,066 1,005 p=0,76	0,15 2,49 p=0,88	-7,3 +9,2	0,950 1,103 p=0,20	-0,003 0,125 p=0,95	-21 +1,4
8	60	559...612 (7)	1,095 1,164 p=0,17	0,53 2,13 p=0,54	-5,7 +49	0,63 2,18 p=0,16	-1,20 2,96 p=0,33	-83 +0,4

Табл.5. Результаты верификации разработанного метода для смеси радионуклидов ^{40}K (библиотека «L», в диапазоне активностей 0,11...0,68 Бк) и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (библиотека «L», в диапазоне активностей 0,10...32,6 Бк) при использовании ЖС Optiphasе Hisafe III при соотношении активностей $A(^{40}\text{K}):A(^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y})$ не менее чем 1:25 и не более чем 3:1.

№ серии проб	Объем метилоранжа, мкл	Диапазон SQP(E), каналы (количество проб)	^{40}K			$^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$		
			GM, GSD, p-value	AVG, SD, p-value	min, max, %	GM, GSD, p-value	AVG, SD, p-value	min, max, %
1	0	703...706 (6)	1,206 1,128 p=0,01	0,081 0,087 p=0,07	+5,8 +41	0,964 1,011 p=7e-4	-0,090 0,078 p=0,04	-5,5 -2,4
2	3	678...693 (6)	0,965 1,151 p=0,56	-0,020 0,032 p=0,19	-18 +25	0,999 1,011 p=0,87	-0,004 0,038 p=0,80	-2,1 +1,0
3	5	650...686 (6)	1,050 1,020 p=2e-3	0,021 0,016 p=0,02	+2,0 +7,3	0,974 1,024 p=0,04	-0,026 0,034 p=0,11	-6,2 +0,4
4	7	624...672 (6)	1,099 1,147 p=0,15	0,033 0,033 p=0,06	-2,8 +43	0,983 1,014 p=0,04	-0,033 0,035 p=0,07	-4,2 -0,1
5	10	616...661 (6)	1,113 1,119 p=0,07	0,046 0,066 p=0,15	-0,7 +28	0,976 1,014 p=7e-3	-0,049 0,027 p=7e-3	-4,7 -0,4
6	20	597...620 (6)	1,150 1,152 p=0,12	0,069 0,084 p=0,10	-9,1 +34	0,963 1,026 p=0,02	-0,099 0,079 p=0,03	-7,8 -0,4
7	30	579...600 (6)	1,541 1,750 p=0,12	0,302 0,539 p=0,23	-23 +216	0,932 1,077 p=0,07	-0,304 0,518 p=0,21	-14 +6,1
8	60	559...577 (6)	3,295 2,225 p=0,01	0,931 0,710 p=0,02	+61 +1330	0,052 12,99 p=0,04	-1,561 1,072 p=0,02	-100 -11

гашения, не превышала по модулю 11% и 21% для ^3H и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ соответственно. При объеме метилоранжа 60 мкл и уровне гашения $g = 565$ в одной пробе наблюдались значительные искажения в оценках активности радионуклидов: переоценка +49% для ^3H и недооценка -83% для $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

В табл.5 представлены результаты верификации разработанного метода для смеси радионуклидов ^{40}K (библиотека «L») и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (библиотека «L») при соотношении активностей $A(^{40}\text{K}):A(^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y})$ не менее чем 1:25 и не более чем 3:1. При других соотношениях происходила переоценка активности ^{40}K в несколько раз, при этом оценка активности $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ уменьшалась на ~10...20%. Данный эффект может быть объяснен тем, что области энергий β -излучения ^{40}K и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ накладываются друг на друга, и, несмотря на то, что у $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ форма β -спектра визуально представляет собой сумму двух пиков, происходит некорректная классификация, при которой небольшая часть активности $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ относится к ^{40}K .

Из анализа табл.5 можно сделать вывод о том, что лишь в некоторых случаях наблюдалось статистическое незначимое ($p > 0,05$) среднее смещение между результатом измерения активности ^{40}K и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ и введенной активностью, как в логарифмической, так и в линейной шкале. При объеме метилоранжа, не превышающем 20 мкл, относительная погрешность результата измерений не превышала по модулю 43% и 8% для ^{40}K и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ соответственно. При большем объеме метилоранжа наблюдалась переоценка в несколько раз активности ^{40}K и недооценка

в несколько раз активности $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. Таким образом, при увеличении гашения парных проб данных радионуклидов происходит усиление эффекта ошибочной классификации, о которой говорилось ранее.

Заключение

Из анализа полученных результатов могут быть сделаны следующие выводы. Алгоритм разложения β -спектра, полученного на установке *Quantulus-1220*, на сумму ассиметричных пиков в виде нелинейных кусочно-комбинированных функций позволил построить библиотеки выбранных радионуклидов (^3H , ^{40}K и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). Изменение формы β -спектра при изменении параметра гашения $SQP(E)$ было осуществлено с помощью аппроксимации коэффициентов β -спектра как полиномом 5-й степени (библиотека «Р»), так и непрерывной кусочно-линейной функцией (библиотека «L»). Это позволило интерполировать форму β -спектра для любого значения параметра гашения в заданном диапазоне. Для оценки эффективности регистрации радионуклидов в зависимости от параметра гашения были построены т. н. «кривые гашения» в виде специальных экспоненциальных функций. Для хранения библиотек формы β -спектров, кривых гашения и интерпретации β -спектров жидких проб со смесью нескольких радионуклидов была разработана специальная компьютерная программа *Aspect-SUBI*.

Верификация метода интерпретации на парных пробах подтвердила возможность одновременного измерения активности ^3H (библиотека «Р», с относительной ошибкой $\pm 9\%$) и ^{40}K (библиотека «L», с относительной ошибкой $\pm 20\%$), ^3H (библиотека «Р», с относительной ошибкой $\pm 11\%$) и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (библиотека «L», с относительной ошибкой $\pm 21\%$) при ограничениях, связанных с соотношением уровней активностей и сильным гашением. При одновременном измерении активности ^{40}K (библиотека «L») и $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (библиотека «L») возможно только корректное измерение активности $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ на уровне ошибки $\pm 10\%$ при параметре гашения $SQP(E)$ от 600 до 706 при соотношении активностей $A(^{40}\text{K}):A(^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y})$ не менее чем 1:25 и не более чем 3:1.

Разработанная компьютерная программа *Aspect-SUBI* может быть использована не только с *Quantulus-1220*, но и с любым другим ЖС-спектрометром с логарифмическим типом усиления и автоматическим определением гашения.

Финансирование

Работа выполнена в рамках Государственного Контракта № 202038810003200000000000\11.311.20.10 от 19 мая 2020 г. «Оценка радиационного риска и разработка мероприятий медико-дозиметрического обеспечения при работе с соединениями три-тия», шифр «Элемент-20», финансируемого ФМБА России.

Конфликт интересов

Авторы декларируют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. X. Hou, «Liquid scintillation counting for determination of radionuclides in environmental and nuclear application», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 318, no. 3, pp. 1597-1628, 2018.
2. Мурашова Е.Л., Антушевский А.С., Васянович М.Е., Екидин А.А. Метод жидкой сцинтилляции для определения объемной активности стронция-90 в источниках выброса // АНРИ. 2019. № 1(96), С. 17-26.
3. Sanchez-Cabeza Joan-Albert, «Simultaneous determination of radium and uranium activities in natural water samples using liquid scintillation counting», *The Analyst*, vol. 123, no. 2, pp. 399-403, 1998.
4. N. Vajda, C.-K. Kim, «Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology», *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 68, no. 12, pp. 2306-2326, 2010.
5. Хахунова М.М. Исследование миграции трития в приконтурные зоны хранилищ радиоактивных отходов с разными сроками их эксплуатации // Вестник МГСУ. 2013. № 1. С. 169-176.
6. X. Hou, «Radiochemical analysis of radionuclides difficult to measure for waste characterization in decommissioning of nuclear facilities», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 273, no. 1, pp. 43-48, 2007.
7. A. Pantya, A. Dalnoki, A. Imre, P. Zagyvai, T. Pazmandi, «Tritium internal dose estimation from measurements with liquid scintillators» *Applied radiation and isotopes : including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine*, vol. 137. pp. 18-22, 2018.
8. Востротин В.В., Янов А.Ю., Финашов Л.В. Тритий в моче профессиональных работников ПО «Маяк» в период с 2017 по 2019 гг. // Радиационная Гигиена. 2021. Т. 14, № 1. С. 102-110.
9. Финашов Л.В., Востротин В.В., Янов А.Ю. Тритий в моче у жителей города Озерска Челябинской области в 2016 г. // Радиационная Гигиена. 2019. Т. 12, № 3. С. 42-49.
10. W.L. Oller, P. Plato, «Beta spectrum analysis: a new method to analyze mixtures of beta-emitting radionuclides by liquid scintillation techniques», *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, vol. 23, no. 10, pp. 481-485, 1972.
11. M. Takiue, Y. Matsui, T. Natake, Y. Yoshizawa, «A new approach to analytical radioassay of multiple beta-labeled samples using a liquid scintillation spectrometer», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 293, no. 3. pp. 596-600, 1990.
12. M. Takiue, H. Fujii, T. Natake, Y. Matsui, «Analytical measurements of multiple beta-emitter mixtures with a liquid scintillation spectrometer», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 155, no. 3. pp. 183-193, 1991.
13. M. Takiue, Y. Matsui, H. Fujii, «Liquid scintillation radioassay for multiple radionuclide mixtures by the most probable value theory», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 152, no. 1, pp. 227-236, 1991.
14. M. Takiue, T. Natake, H. Fujii, «Liquid scintillation radioassay for low-activity beta-emitter mixtures by the method of least squares», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 200, no. 3, pp. 247-258, 1995.
15. A.G. Carles, M.T. Martin-Casallo, A. Grau Malonda, «Spectrum unfolding and double window methods applied to standardization of ^{14}C and ^3H mixtures», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 307, no. 2, pp. 484-490, 1991.
16. A.G. Carles, L.R. Barquero, A.G., «Malonda Standardization of ^{14}C and ^{35}S mixtures», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 325, no. 1, pp. 234-240, 1993.

17. A.G. Carles, L.R. Barquero, A.G., «Malonda Standardization of multi-nuclide mixtures by a new spectrum unfolding method», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 176, no. 5, pp. 391-403, 1993.
18. A. Grau Carles, L. Rodriguez Barquero, A. Grau Malonda, «Deconvolution of $^{204}\text{Tl}/^{36}\text{Cl}$ and $^{147}\text{Pm}/^{45}\text{Ca}$ dual mixtures», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 339, no. 1, pp. 71-77, 1994.
19. A.G. Carles, «MLOG, the simultaneous standardization of multi-nuclide mixtures», *Computer Physics Communications*, vol. 93, no. 1, pp. 48-52, 1996.
20. I.A. Kashirin, A.I. Ermakov, S.V. Malinovskiy, S.V. Belanov, Yu.A. Sapozhnikov, K.M. Efimov, V.A. Tikhomirov, A.I. Sobolev, «Liquid scintillation determination of low level components in complex mixtures of radionuclides», *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 53, no. 1, pp. 303-308, 2000.
21. S.V. Malinovskiy, I.A. Kashirin, A.I. Ermakov, «New Software for Analyzing Complex Spectra Obtained with Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer 'Quantulus'», 456 p., 2002.
22. T. Altzitzoglou, «Radioactivity determination of individual radionuclides in a mixture by liquid scintillation spectra deconvolution: Proceedings of the 16th International Conference on Radionuclide Metrology and its Applications», *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 66, no. 6, pp. 1055-1061, 2008.
23. C. Nebelung, L. Baraniak, «Simultaneous determination of ^{226}Ra , ^{233}U and ^{237}Np by liquid scintillation spectrometry», *Applied Radiation and Isotopes: Including Data, Instrumentation and Methods for Use in Agriculture, Industry and Medicine*, vol. 65, no. 2, pp. 209-217, 2007.
24. Nebelung Cordula, Jahnigen Peggy, Bernhard Gert, «Simultaneous determination of beta nuclides by liquid scintillation spectrometry», International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, 25–30.05.2008, Davos, Switzerland. Villigen, Schweiz: PSI Paul Scherrer Institut Book of Abstracts, pp. 193-201, 2008.
25. R. Remetti, A. Sessa, «Beta spectra deconvolution for liquid scintillation counting», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 287, no. 1, pp. 107-111, 2011.
26. R. Remetti, D. Franci, «ABCD-Tool, a software suite for the analysis of α/β spectra from liquid scintillation counting», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 292, no. 3, pp. 1115-1122, 2012.
27. U. Lee, J.W. Bae, H.R. Kim, «Multiple beta spectrum analysis based on spectrum fitting», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 314, no. 2, pp. 617-622, 2017.
28. S. Joung, Y. Kim, J. Kim, J. Park, M. Jang, J. Lee, C. Kim, M.S. Lee, J. Lim, «Simultaneous quantitative analysis of ^3H and ^{14}C radionuclides in aqueous samples via artificial neural network with a liquid scintillation counter», *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 170, P. 109593.
29. Репин В.С. Исследование возможности использования искусственной нейронной сети для распознавания и оценки вклада отдельных радионуклидов в суммарный бета-спектр // Радиационная гигиена. 2020. Т. 13, № 4. С. 74-81.
30. Джонсон Н.Л., Коц С., Балакришнан Н. Одномерные непрерывные распределения: в 2 ч. Ч. 1. Пер. 2-го англ. изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 703 с.

Development and Verification of the Method for β -Spectrum Decomposition of Radionuclides' Mixtures Based on Piecewise-Combined Functions with Polynomial or Piecewise-Linear Approximation of their Parameters

Vostrotin Vadim, Vvedensky Vladimir

(Federal State Budgetary Institution of Science «Southern Urals Biophysics Institute»
of the Federal Medical Biological Agency, Chelyabinsk region, Ozyorsk, Russia)

Abstract.

Objective. Development and verification of own method of β -spectrum processing of ultra-low background radiometer-spectrometer Quantulus-1220 with minimal or no sample preparation, with H-3, K-40 and Sr-90+Y-90 presence in liquid sample at various ratio by activity considering quenching. Development of software Aspect-SUBI which implements the method.

Materials and Methods. The method is based on deconvolution of the measured β -spectrum in the form of a superposition of model spectra of several radionuclides. β -spectra, obtained from standard radioactive solutions H-3, K-40 and Sr-90+Y-90 mixed with liquid scintillator Optiphase Hisafe 3 in volume ratio 8 ml : 12 ml were used. Methyl orange was used as a quencher. A sum of piecewise-combined functions was used for radionuclide libraries building. The least squares method was used to determine radionuclide activities in the sample. Computer software Microsoft Excel, Sigma Plot 2000 and R version 4.0.2 was used for statistical processing of findings, their visualization as well as verification of the developed method.

Results. Libraries of model β -spectra were built as a sum of piecewise-combined functions with polynomial approximation (library «P») or approximation by piecewise linear functions of their parameters (library «L») depending on quench parameter SQP(E). Verification of interpretation method on paired samples proved its capacity for simultaneous measurement of activity: 1) H-3 (library «P», with relative error $\pm 9\%$) and K-40 (library «L», with relative error $\pm 20\%$); 2) H-3 (library «P», with relative error $\pm 11\%$) and Sr-90+Y-90 (library «L», with relative error $\pm 21\%$) with limitations due to the levels of activities ratio and strong quenching. At simultaneous measurement of activity K-40 (library «L») and Sr-90+Y-90 (library «L») only correct measurement of activity Sr-90+Y-90 is possible with the error level $\pm 10\%$ taken quench parameter SQP(E) is in the range from 600 to 706.

Conclusion. The developed method can be used for simultaneous measurement of volume activity of H-3 and K-40 in urine samples of Ozyorsk population and Mayak PA workers, as well as volume activity of H-3 and Sr-90+Y-90 in samples from Lake Kyzyltash located in the Mayak PA affected area. The developed software Aspect-SUBI can be used not only with Quantulus-1220 but also with any other liquid scintillation spectrometer with logarithmic type of intensification and automatic quench detection.

Key words: beta-spectrometry, method of spectra processing, volume activity, tritium, K-40, Sr-90, water samples, urine samples, software.

В.В. Востротин (к.б.н., с.н.с., зав.лаб.), В.Э. Введенский (вед.прогр.) – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Южно-Уральский институт биофизики» Федерального медико-биологического агентства (ФГБУН ЮУрИБФ ФМБА России), Челябинская область, г. Озерск.

Контакты: e-mail – vostrotin@subi.su.